Reactive distillation

Patent number:

EP1013325

Publication date:

2000-06-28

Inventor:

MORITZ PETER (CH); LEVERING WILLEM WIEKERT

(CH); PLUESS RAYMOND CHARLES (CH)

Applicant:

SULZER CHEMTECH AG (CH)

Classification:

- international:

B01D3/00

- european:

B01D3/00R; B01J8/04D4B; B01J8/04D4D; B01J8/06;

B01J19/32

Application number: EP19990811076 19991123

Priority number(s): EP19990811076 19991123; EP19980811254 19981222

Also published as:

EP1013325 (B1)

Cited documents:

WO9002603 EP0640385

EP0631813

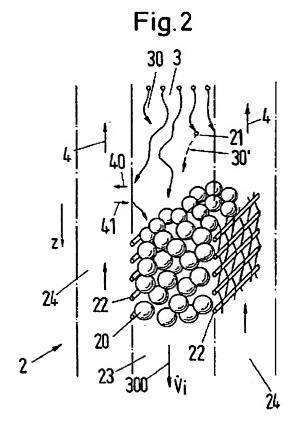
WO9812281

EP0466954

Report a data error here

Abstract of EP1013325

An internal volume current (300) is used for the density fluid (3) of which has a value in an interval (I) at a predetermined value. The value is assigned to the dwelling time distribution (32) of the more dense fluid, so that the variance (s) of the dwelling time distribution as function of the internal volume current is a minimum and that on the border of known interval of internal volume current differs from the predetermined value by no more than 30%, preferably 10%. Reactive distillation in a column (1) with packing (2) as catalyst support (23) has fluid (3,4) which forms two differing density phases where packing passes.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide





(11) EP 1 013 325 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 28.06.2000 Patentblatt 2000/26

(51) Int Cl.7: B01D 3/00

(21) Anmeldenummer: 99811076.1

(22) Anmeldetag: 23.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI

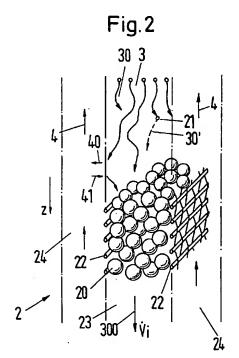
(30) Priorität: 22.12.1998 EP 98811254

(71) Anmelder: Sulzer Chemtech AG 8404 Winterthur (CH) (72) Erfinder:

- Moritz, Peter
 8400 Winterthur (CH)
- Levering, Willem Wiekert 8405 Winterthur (CH)
- Plüss, Raymond Charles 8451 Kleinandelfingen (CH)
- (74) Vertreter: Sulzer Management AG KS/Patente/0007, Zürcherstrasse 12 8401 Winterthur (CH)

(54) Reaktivdestillation

Die Reaktivdestillation wird in einer Kolonne mit (57)einer zumindest teilweise als Katalysatorträger (23) ausgebildeten Packung (2) durchgeführt. Fluide (3,4), die zwei Phasen unterschiedlicher Dichten bilden, durchströmen die Packung. Für das dichtere Fluid (3) wird ein interner Volumenstrom (300) eingestellt, dessen Wert sich in einem Intervall um einen ausgezeichneten Wert befindet, wobei dieser Wert einer Verweilzeitsverteilung des dichteren Fluids zugeordnet ist: Für den ausgezeichneten Wert nimmt die Varianz der Verweilzeitsverteilung - als Funktion des internen Volumenstroms - ein Minimum an; und an den Grenzen des genannten Intervalls unterscheidet sich der interne Volumenstrom von dem ausgezeichneten Wert nicht um mehr als 30%, vorzugsweise nicht um mehr als 10%.



EP 1 013 325 A1

25

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Reaktivdestillation gemäss Oberbegriff von Anspruch 1, Anwendungen der Reaktivdestillation sowie eine Packungskolonne zur Durchführung der Reaktivdestillation.

[0002] Unter Reaktivdestillation wird ein Verfahren verstanden, bei dem katalytische Reaktionen in einer Kolonne unter simultaner Destillation durchgeführt werden. Die Kolonne kann dabei als Packungskolonne betrieben werden. Die Packung der Kolonne umfasst typischerweise eine Vielzahl von Feststoffe enthaltende Teilräume und Hohlräume zwischen den Teilräumen, wobei die Hohlräume und Teilräume sich weitgehend längs einer Kolonnenachse oder in Winkeln zu dieser erstrecken und die Teilräume jeweils durch ein Festbett gebildet sind, das katalytisch wirksame Stoffe enthält. Ein dichteres Fluid fliesst in den Festbett-Teilräumen mit einem Volumenstrom, der als interner Volumenstrom bezeichnet wird. Ein weniger dichtes Fluid strömt im Gegenstrom durch die Hohlräume. Die Festbett-Teilräume sind durch Wände begrenzt, die für die Fluide durchlässig sind. Es finden einerseits katalytische Reaktionen im Festbett und andererseits Stoffaustausch zwischen den beiden Fluiden statt.

[0003] Bei der Reaktivdestillation entstehen unerwünschte Nebenprodukte, deren Konzentrationen von den Betriebsparametern abhängen. Es ist in der Regel eine Aufbereitung des Produkts erforderlich, die um so aufwendiger ist, je mehr Nebenprodukte entstanden sind. Die Betriebsparameter werden daher mit Vorteil so gewählt, dass eine Nebenprodukterzeugung möglichst klein ausfällt. Es wird allerdings auch eine möglichst grosse Produktionsrate der durchzuführenden Reaktivdestillation pro Volumeneinheit der Packung angestrebt. Um dies zu erreichen, muss dafür gesorgt werden, dass die gesamte Packungsoberfläche, die potentiell für die Reaktion zur Verfügung steht, durch das dichtere Fluid bedeckt (benetzt) ist. Aus der US-A 5 120 403 ist eine Reaktivdestillation bekannt, bei der die Packung mit einer flüssigen Phase "geflutet" ist und eine Gasphase mit der Flüssigphase einen Schaum bildet, der durch die Packung transportiert wird.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es, ein weiteres Verfahren zur Durchführung einer Reaktivdestillation zu schaffen, für das die Erzeugung von Nebenprodukten minimal ist oder zumindest nahe bei einem möglichen Minimum liegt und für das die Produktionsrate der zu erzeugenden Produkte möglichst gross ist. Diese Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 definierte Reaktivdestillation gelöst.

[0005] Die Reaktivdestillation wird in einer Kolonne mit einer zumindest teilweise als Katalysatorträger ausgebildeten Packung durchgeführt. Fluide, die zwei Phasen unterschiedlicher Dichten bilden, durchströmen die Packung. Für das dichtere Fluid wird ein interner Volumenstrom eingestellt, dessen Wert sich in einem Intervall um einen ausgezeichneten Wert befindet, wobei

dieser Wert einer Verweilzeitsverteilung des dichteren Fluids zugeordnet ist: Für den ausgezeichneten Wert nimmt die Varianz der Verweilzeitsverteilung - als Funktion des internen Volumenstroms - ein Minimum an; und an den Grenzen des genannten Intervalls unterscheidet sich der interne Volumenstrom von dem ausgezeichneten Wert nicht um mehr als 30%, vorzugsweise nicht um mehr als 10%.

[0006] Die abhängigen Ansprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung. Gegenstand des Anspruchs 8 ist eine Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens. Anspruch 9 ist auf eine entsprechende Packungskolonne gerichtet.

[0007] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der 5 Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 den unteren Teil einer Kolonne, mit der eine Reaktivdestillation durchführbar ist,
- Fig. 2 ausschnittsweise eine Packung zur Durchführung der Reaktivdestillation,
 - Fig. 3 ein Diagramm zur Erläuterung einer Verweilzeitsverteilung,
 - Fig. 4 eine experimentell bestimmte Kurve, welche die Abhängigkeit der Varianz der Verweilzeitsverteilung von dem internen Volumenstrom darstellt,
 - Fig. 5 Wandpartien eines kissenartigen Packungsteils.
- Fig. 6 eine Trägerstruktur mit einem zylinderförmigen Packungsteil und
- Fig. 7 ausschnittsweise eine Packung mit zwei Arten von Packungsstrukturen.

[0008] Die Kolonne 1 der Fig. 1 enthält eine Packung 2, wie sie aus der Patentschrift EP 0 640 385 (= P.6592) bekannt ist. Die Packung 2 umfasst stapelartig angeordnete Packungselemente 2', die aus längs einer Hauptströmungsrichtung 10 ausgerichteten Lagen 2" aufgebaut sind, wobei die Lagen 2" aus im wesentlichen zylinderförmigen Packungsteilen 23 gebildet sind. Zwischen den Packungsteilen 23 befinden sich Strömungskanäle, die sich kreuzen und gegeneinander offen sind. Die Packungsteile 23 sind in eine gitterartige Trägerstruktur eingelegt, die in Fig. 1 nicht dargestellt ist. Benachbarte Packungselemente 2' sind jeweils um einen Winkel von 90° gegeneinander versetzt. Krägen 12 bilden umlenkende Hindernisse für die an der Reaktivdestillation beteiligten Fluide 3 und 4 (siehe Fig. 2).

[0009] Anhand der Figuren 2 und 3 werden nun Aspekte der Reaktivdestillation erläutert, die für die Erklärung der Erfindung benötigt werden. Die Fluide 3 und 4, die zwei Phasen unterschiedlicher Dichten bilden,

durchströmen die Packung 2 im Gegenstrom in Richtung der z-Achse, die parallel zu einer Kolonnenachse ist. Die Packung 2 umfasst Hohlräume 24 sowie Teilräume 23, die sich weitgehend längs der Kolonnenachse erstrecken oder die auch in Winkeln zur Kolonnenachse ausgerichtet sein können. Die Teilräume 23 bilden jeweils ein Festbett 20, insbesondere ein Schüttkörper aus einem Granulat, das ein Träger von katalytisch wirksamen Stoffen ist. Die Teilräume 23 sind durch Wände 22 begrenzt, die für die Fluide 3, 4 durchlässig sind. Diese Wände 22 können beispielsweise aus Drahtgittern (in Form von Geweben, Geflechten oder Gewirken) hergestellt sein.

[0010] Das Fluid 3 fliesst mit einem internen Volumenstrom 300 durch das Festbett 22. Pfeile 30 deuten Wege an, auf denen sich Moleküle der im Fluid 3 enthaltenen Stoffe bewegen. Durch Reaktionen an Stellen 21 (innerhalb des Festbetts 20) werden Ausgangsstoffe in gewünschte Produkte oder unerwünschte Nebenprodukte (Pfeil 30') umgesetzt. An der durch die Wände 22 gebildeten Oberflächen des Festbetts 20 findet ein Stoffaustausch (Pfeile 40, 41) zwischen den Fluiden 3 und 4 statt. Mittels diesem Stoffaustausch lässt sich eine Destillation ausführen.

[0011] Die im Fluid 3 enthaltenen Moleküle haben verschiedene Verweilzeiten im Festbett 20. Ein beim Punkt z = 0 und zum Zeitpunkt t = 0 in das Festbett 20 eingebrachtes Molekül - siehe Diagramm der Fig. 3 - befindet sich zu einem späteren Zeitpunkt t = t1 in der Umgebung eines Punkts mit $z = z_1$. Die beiden strichpunktierten Linien 301 und 302 geben einen Streubereich der Wege an, auf denen sich die Moleküle durch das Festbett 20 bewegen. Eine Häufigkeitsverteilung der Aufenthaltsorte z der Moleküle zum Zeitpunkt $t = t_1$ ist durch eine Glokkenkurve 31 gegeben, die qualitativ als Funktionskurve c = c(z; t = t₁) dargestellt ist. Registiert man am unteren Ende des Festbetts 20 - nämlich bei z = z₂ - den Austritt von markierten Molekülen, die alle gleichzeitig zum Zeitpunkt t = 0 in das Festbett 20 eingebracht worden sind, so erhält man eine Glockenkurve 32: $c' = c'(t; z = z_2)$. Für diese Kurve 32 lässt sich eine Varianz s bestimmen. Diese Varianz s hängt vom internen Volumenstrom 300 ab. Die markierten Moleküle können beispielsweise lonen sein, deren Konzentration am Festbettende z = z₂ aufgrund von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden können.

[0012] Messungen der Varianz s in Abhängigkeit von dem internen Volumenstrom 300 ergeben eine Kurve 33, die ein Minimum aufweist: siehe Fig. 4. Dem Minimum von s entspricht ein ausgezeichneter Wert a des internen Volumenstroms, bei dem die erzeugte Menge an Nebenprodukten ebenfalls minimal ist. Bei einem viel kleineren internen Volumenstrom als a kommt es im Festbett 20 zu einer Stagnation des Fluids 3 und damit zu partiell höheren Verweilzeiten, was eine Verbreiterung der Kurve 32 und damit eine Erhöhung der Varianz s zur Folge hat. Bei einem viel grösseren internen Volumenstrom als a tritt an der durch die Wände 22 gebil-

deten Oberfläche des Festbetts 20 ein Flüssigkeits-Bypass auf. Diese Flüssigkeit fliesst an dem katalytisch wirksamen Festbett 20 vorbei und kommt mit ihm nur wenig in Kontakt. Das Fluid 3 hat partiell höhere Verweilzeiten, was ebenfalls zu einer Verbreiterung der Kurve 32 und einer Erhöhung der Varianz s führt.

[0013] Für eine vorgegebene Produktionsrate der durchzuführenden Reaktivdestillation ergibt sich ein optimales Verfahren, wenn die Kolonne so bemessen wird, dass der interne Volumenstrom den ausgezeichneten Wert a annimmt. Abweichungen von diesem Wert a, die in einem beschränkten Intervall I um den Wert a liegen, ergeben keine wesentliche Verschlechterung des Verfahrens: An den Grenzen dieses Intervalls I darf sich der interne Volumenstrom von dem ausgezeichneten Wert a bis um rund 30% unterscheiden. Vorzuziehen ist selbstverständlich, dass der Unterschied 10% oder weniger beträgt.

[0014] Aus der Patentschrift EP 0 631 813 (= P.6579) ist eine weitere geeignete Packung zur Durchführung der Reaktivdestillation bekannt. Packungsteile 23, die parallele Lage bilden, sind kissenartig ausgebildet und umfassen zwei fluiddurchlässige Wände 22' und 22": siehe Fig. 5. Der Innenraum des Packungsteils 23 enthält ein Granulat 200 mit katalytisch wirksamen Stoffen. Parallele Kanäle 25 in den reliefartig profilierten Wänden 22' und 22" bilden den Innenraum. Diese Kanäle 25 kreuzen sich und sind gegeneinander offen. Am Rand des Packungsteils 23 sind sie abgeschlossen. Aufgrund der Profilierung der Wände 22' und 22" ergeben sich auch zwischen benachbarten Lagen jeweils kanalartige Hohlräume, die sich kreuzen und gegeneinander offen sind.

[0015] Fig. 6 zeigt eine weitere geeignete Packung, die aus der bereits genannten EP 0 640 385 bekannt ist. Eine statische Mischerstruktur 5 aus zickzackartig gefalteten Flächen 51 und 52 wird als Trägerstruktur für die Packungsteile 23 verwendet. Alle oder auch nur einzelne der durch die Zickzackfaltung gegebenen Kanäle können jeweils einen Packungsteil 23 enthalten. Auf der Trägerstruktur 5 bildet sich in der Regel auch ein Film des dichteren Fluids aus. Dadurch wird die für die Destillation zur Verfügung stehende Fläche vergrössert.

zur Verfügung zu stellen, kann die Packung 2 folgendermassen ausgestaltet werden: siehe Fig. 7. In der Kolonne werden Zonen 6 und 7 einer ersten und einer zweiten Art in einer alternierenden Abfolge in Richtung der Kolonnenachse angeordnet. In den Zonen 6 der ersten Art sind Packungsstrukturen 5 (vgl. Fig. 6) enthalten, in denen lediglich ein Stoffaustausch zwischen den beiden Fluiden stattfindet. In den Zonen 7 der zweiten Art sind Packungsstrukturen 5', 23 enthalten, in denen die Reaktivdestillation abläuft. Die Längen der Zonen 6 und 7 können variirt werden, um unterschiedlich grosse Flächen zur Verfügung stellen zu können.

[0017] Für die Packungskolonne wird eine Produktionsmenge der Reaktivdestillation vorgegeben. Die Ka-

30

pazität der Kolonnenpackung muss erfindungsgemäss so ausgelegt werden, dass der für den Betrieb der Ko-Ionne vorgesehene interne Volumenstrom einerseits weitgehend der vorgegebenen Produktionsmenge entspricht und andererseits im genannten Intervall I um den 5 ausgezeichneten Wert a liegt.

[0018] Die erfindungsgemässe Reaktivdestillation kann beispielsweise zur Herstellung oder zur Spaltung von Estern, Ethem und Alkoholen angewendet werden. Andere Anwendungen können selektive Hydrierungen von Olefinen oder Aromaten sein; ferner die Durchführung von Isomerisierungen.

[0019] Ein Beispiel zur Erläuterung der erfindungsgemässen Reaktivdestillation:

[0020] Die Synthese von Methyl-tert.-Butylether (MT-BE) kann in einer Reaktivdestillation mit katalytisch wirksamen Packungen durchgeführt werden (vgl. EP-A 0 396 650). Dabei wird Isobuten aus einem C4-Strom mit Methanol zu MTBE umgesetzt. Als Katalysator kann dabei saueres Inonenaustauscherharz verwendet werden. Neben der Hauptreaktion können hauptsächlich drei Nebenreaktionen auftreten. Zum einen kann der C4-Strom Spuren von Wasser enthalten, mit dem Isobuten zu tert.-Butanol reagiert. Zum anderen kann Isobuten mit sich selbst zu Diisobuten reagieren; ferner 25 kann die Kondensation von Methanol zu Dimethylether stattfinden. Die beiden zuletzt genannten Nebenreaktionen treten bei grossem Überschuss eines Reaktionspartners oder bei Abwesenheit des anderen Reaktionspartners auf.

[0021] In einer Reaktivdestillation, die mit katalytisch wirksamen Packungen betrieben wird, kommt es bei einem kleinen internen Volumenstrom an verschiedenen Orten zu einer Stagnation der Flüssigphase und damit zu partiell höheren Verweilzeiten in der Reaktionzone der Kolonnne. In diesen stagnanten Zonen treten bei Überschuss eines Reaktionspartners oder bei reaktionsbedingter Abwesentheit des anderen Reaktionspartners die genannten Nebenreaktionen in erhöhtem Masse auf. Bei einem internen Volumenstrom, der die obere Grenze des Intervalls I überschreitet, werden stagnante Zonen zwar ebenfalls vermieden, jedoch geht der Reaktionsumsatz dabei erheblich zurück.

[0022] Bei der erfindungsgemässen Reaktivdestillation wird der interne Volumenstrom der Kolonne so eingestellt, dass der katalytisch wirksame Feststoff von der Flüssigphase gleichmässig durchströmt wird und stagnante Zonen im katalytisch wirksamen Festbett vermieden werden. Der Katalysator wird dadurch vollständig benetzt und die genannten Nebenreaktionen teilweise unterdrückt.

Patentansprüche

1. Reaktivdestillation in einer Kolonne (1) mit einer zumindest teilweise als Katalysatorträger (23) ausgebildeten Packung (2), wobei Fluide (3, 4), die zwei Phasen unterschiedlicher Dichten bilden, die Pakkung durchströmen,

dadurch gekennzeichnet, dass für das dichtere Fluid (3) ein interner Volumenstrom (300) eingestellt wird, dessen Wert sich in einem Intervall (I) um einen ausgezeichneten Wert (a) befindet, der einer Verweilzeitsverteilung (32) des dichteren Fluids zugeordnet ist, dass für diesen ausgezeichneten Wert die Varianz (s) der Verweilzeitsverteilung - als Funktion des internen Volumenstroms ein Minimum annimmt und dass an den Grenzen des genannten Intervalls der interne Volumenstrom sich von dem ausgezeichneten Wert nicht um mehr als 30%, vorzugsweise 10% unterscheidet.

- Reaktivdestillation nach Anspruch 1, dadurch ge-2. kennzeichnet, dass die Kolonne (1) eine Packung (2) enthält, die eine Vielzahl von Feststoffe enthaltende Teilräume (23) und Hohlräume (24) zwischen den genannten Teilräumen umfasst, wobei die Hohlräume sich weitgehend längs einer Kolonnenachse oder in Winkeln zu dieser erstrecken, die genannten Teilräume jeweils durch ein Festbett gebildet sind, das katalytisch wirksame Stoffe enthält und diese Festbett-Teilräume durch Wände (22) begrenzt sind, die für die Fluide (3, 4) durchlässig sind.
- 3. Reaktivdestillation nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kolonne (1) Zonen (6, 7) einer ersten und einer zweiten Art in einer alternierenden Abfolge in Richtung der Kolonnenachse angeordnet sind, wobei in den Zonen der ersten Art Packungsstrukturen (5) enthalten sind, in denen lediglich ein Stoffaustausch zwischen den beiden Fluiden stattfindet, während in den Zonen der zweiten Art Packungsstrukturen (5') enthalten sind, in denen die Reaktivdestillation durchgeführt wird.
- Reaktivdestillation nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Packung (2) oder die zur Durchführung der Reaktivdestillation vorgesehenen Packungsstrukturen (5') aus Lagen aufgebaut sind, die in Richtung der Kolonnenachse ausgerichtet sind, und dass benachbarte Lagen jeweils kanalartige Hohlräume bilden, die sich kreuzen und gegeneinander offen sind.
 - Reaktivdestillation nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lagen jeweils durch eine Mehrzahl von katalytisch wirksame Stoffe enthaltenden Packungsteile (23) gebildet sind, die in eine Trägerstruktur (5) eingelegt sind, und dass die Pakkungsteile im wesentlichen zylinderförmig sind.
- 55 6. Reaktivdestillation nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lagen jeweils durch kissenartige, zwei fluiddurchlässige Wände umfassende Packungsteile (23) gebildet sind und dass die In-

nenräume der Packungsteile durch parallele, katalytisch wirksame Stoffe (200) enthaltende Kanäle gebildet sind, die in Form einer reliefartigen Profilierung der Wände (25) vorliegen, wobei diese Kanäle sich kreuzen, gegeneinander offen sind und 5 am Rand des Packungsteils abgeschlossen sind.

7. Anwendung der Reaktivdestillation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung oder zur Spaltung von Estern, Ethem oder Alkoholen.

10

8. Anwendung der Reaktivdestillation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 zur selektiven Hydrierung von Olefinen oder Aromaten.

15

9. Anwendung der Reaktivdestillation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Durchführung von Isomerisierungen.

10. Packungskolonne (1) zur Durchführung einer Reaktivdestillation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Produktionsmenge für die Reaktivdestillation vorgegeben ist und dass die Kapazität der Kolonnenpackung so ausgelegt ist, dass der für den Betrieb der Kolonne 25 vorgesehene interne Volumenstrom (300) einerseits weitgehend der vorgegebenen Produktionsmenge entspricht und andererseits im genannten Intervall (I) um den ausgezeichneten Wert (a) liegt.

30

35

40

45

50

55

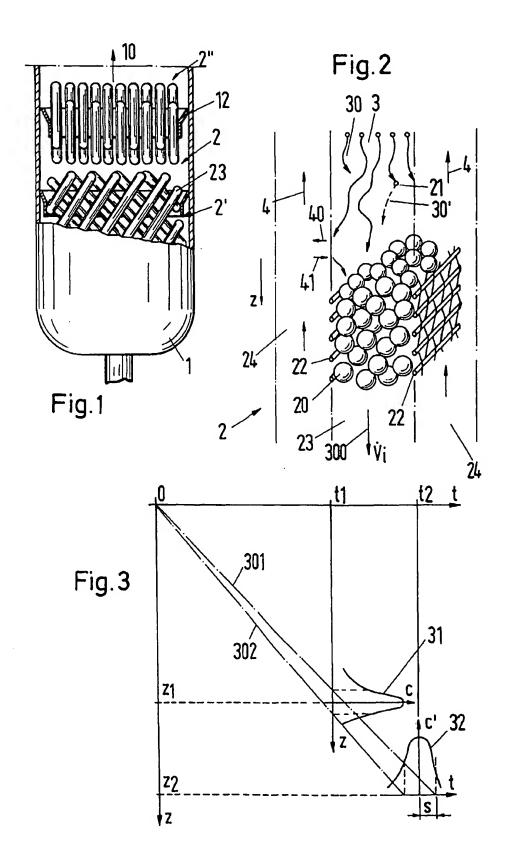


Fig.4

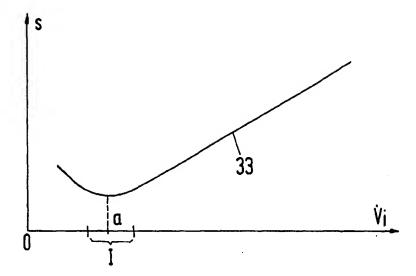
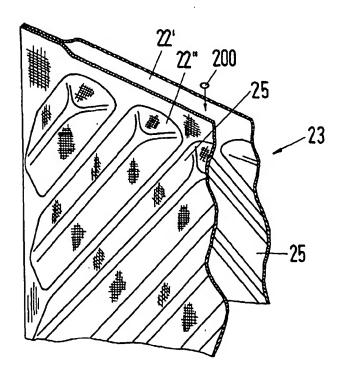
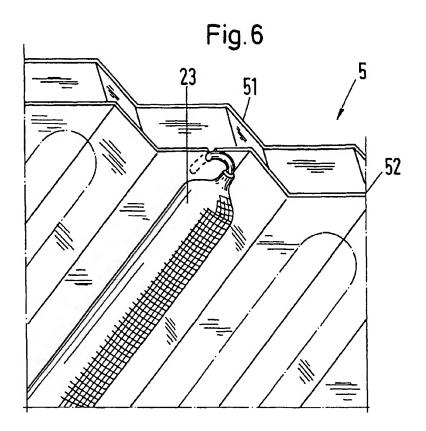
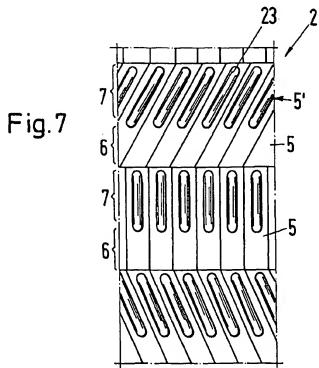


Fig. 5









Europäisches Patentamt EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 99 81 1076

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblich	ents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)	
X	WO 90 02603 A (SULZ 22. März 1990 (1990 * Seite 3, Zeile 7		1-10	B01D3/00	
D,A	EP 0 640 385 A (SUL 1. März 1995 (1995- * Abbildungen 1-8 *		1-10		
D,A	EP 0 631 813 A (SUL 4. Januar 1995 (199 * Abbildungen 1-7 *	ZER CHEMTECH AG) 5-01-04)	1-10		
A	WO 98 12281 A (CHEM 26. März 1998 (1998 * Seite 7, Zeile 25	1-10			
A	EP 0 466 954 A (CHE 22. Januar 1992 (19 * Abbildungen 1-3 *	1-10			
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)	
				B01D	
Der v	orliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Abschlußdatum der Recherche		
	MÜNCHEN	30. März 2000	Kar	noldt, W	
X:voi Y:voi and A:ted O:nid	CATEGORIE DER GENANNTEN DOK in besonderer Bedeutung allein befrach in besonderer Bedeutung in Verbindung beren Veröffentlichung derseiben Kate innslogischer Hintergrung intschniftliche Offenbarung ischenliterstigen.	tet E : älteres Patentoo nach dem Anme g mit einer D : in der Anmeldu- gorie L : aus anderen Gr	okument, das jed akidedatum veröffe ng angeführtes D ünden angeführte	entlicht worden ist lokument	

9

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 81 1076

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-03-2000

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichu	
WO 9	WO 9002603 A	Α	22-03-1990	AT	81477 T	15-10-199
				EP	0396650 A	14-11-19
				JP	2984290 B	29-11-19
				JP	3500983 T	07-03-19
				US	5550298 A	27-08-19
				US	5417938 A	23-05-19
				US	5473082 A	05-12-19
EP 0	640385	A	01-03-1995	DE	59308587 D	25-06-19
				JP	7163869 A	27-06-19
				US	5536699 A	16-07-19
EP 0	631813	Α	04-01-1995	DE	59307946 D	12-02-19
				JP	7144125 A	06-06-19
				US	5470542 A	28-11-19
WO 9	812281	Α	26-03-1998	US	5961815 A	05-10-19
				AU	714130 B	16-12-19
				AU	4093797 A	14-04-19
				CN	1231685 A	13-10-19
				EP	0938531 A	01-09-19
EP 0	466954	Α	22-01-1992	KEI	 NE	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82